

УДК 620.197.3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ДІЇ “ЗЕЛЕНИХ” ІНГІБІТОРІВ У НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В. І. ВОРОБІЙОВА, О. Е. ЧИГИРИНЕЦЬ

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

Встановлено, що екстракти продуктів перероблення плодово-ягідних культур діють як “проінгібітори” корозії сталі в нейтральному водному розчині. У результаті хімічного перетворення в об’ємі електроліту формуються флаванол-антоціанові та флаванол-альдегідні аддукти, що адсорбуються на поверхні сталі та блокують доступ корозивного середовища до поверхні металу, додатково гальмуючи корозію. Продукти полімеризації містять збільшену кількість атомів вуглецю в скелетній структурі, розташованих за ароматичною схемою, полярні та ароматичні функціональні групи. Квантово-хімічними методами виявлено, що такі сполуки здатні взаємодіяти із металевою поверхнею через гетероатоми кисню та π -взаємодію.

Ключові слова: проінгібітори, природні вторинні метаболіти, адсорбція, корозійна тривкість.

By-products extracts of the fruits processing act as steel corrosion “pro-inhibitors in a neutral aqueous solution. As a result of the chemical transformation in the volume of the electrolyte, flavanol-anthocyanin and flavanol-aldehyde adducts are formed, which are adsorbed on the steel surface and block the access of corrosive medium to the metal surface, thereby causing secondary inhibition of the corrosion process. The polymerization products have a greater number of carbon atoms in the skeletal structure, located according to the aromatic scheme, polar and aromatic functional groups. Using quantum chemical methods, it was established that such structures have an increased ability to interact with the metal surface through oxygen heteroatoms and due to π -interaction.

Keywords: pro-inhibitors, natural secondary metabolites, adsorption, corrosion resistance.

Вступ. За останні десятиліття чимало вторинних метаболітів різних типів рослинної сировини вивчено як інгібітори корозії сталі у нейтральних водних середовищах. Вказують на екстремальний та/або змінний характер залежності ефективності інгібувальної дії від тривалості корозійних випробувань, а також на “незрозуміле” суттєве її посилення після 40...72 h [1–7], що пов’язують зі ступінчастим та/або конкуруючим типом адсорбції, зміною типу взаємодії органічних сполук із поверхнею.

Механізм інгібувальної дії рослинних екстрактів у нейтральному середовищі спрощено розглядають як адсорбцію індивідуальних органічних сполук на поверхні металу, формування бар’єрної плівки або утворення слабorozчинних комплексних сполук, сформованих під час взаємодії катіонів $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ з органічними сполуками [1, 5, 8, 9]. Через складний компонентний склад рослинних екстрактів, що представлений різними групами природних вторинних метаболітів, під час обговорення механізму інгібувальної дії нівелюють питання можливого хімічного перетворення екстрагованих сполук з виникненням нових продуктів.

Контактна особа: В. І. ВОРОБІЙОВА, e-mail: vorobyovavika1988@gmail.com

Аналіз найбільш фахових праць [1–6, 10, 11] засвідчив, що в деяких з них [11, 4, 5] обґрунтовано результати і встановлено певні закономірності механізму протикорозійної дії та формування на поверхні сталі захисних плівок з рослинних екстрактів у корозивно-агресивному водному середовищі. Зокрема, підкреслено довготривале їх виникнення упродовж 12...96 h зі зміною ступеня захисту. Це характерно для екстрактів зеленого лушпиння горіха [1], шкірки апельсина [2], макухи яблука [3], мальви лісової [4], шкірки гарбуза [5], макухи томата [6] та обумовлено сукупністю складних механізмів. В єдиній публікації [11] вказано на формування на поверхні сталі адсорбційно-полімеризаційної плівки. А катіони металів у корозивному середовищі, зокрема Fe^{2+} , можуть полегшувати утворення полімерної структури плівки із більшою молекулярною масою [5]. Встановлено пролонгований характер інгібувальної дії та досягнення максимальних захисних характеристик після 48...50 h для деяких видів рослинної сировини: макухи винограду, абрикоса, персика та томата [6, 7]. Однак “природа” таких явищ детально не вивчена.

Тому важливо поглибити дослідження механізму інгібувальної дії рослинних екстрактів у нейтральному корозивному середовищі та встановити фізико-хімічні закономірності формування захисних плівок на поверхні сталі.

Методика випроб. Досліджували продукти перероблення макухи винограду (ЕМВ), абрикоса (ЕМА), персика (ЕМП) та томата (ЕМТ). Екстракти готували шляхом мацерації подрібненої сировини з допомогою УЗ оброблення, використовуючи суміш системи екстрагентів $i\text{-PrOH-EtOH-H}_2\text{O}$ (ізопропанол $i\text{-PrOH}$; етанол EtOH ; H_2O) у співвідношенні 45:30:25 (індекс полярності 6,37). Корозійно-електрохімічну поведінку сталі вивчали на потенціостаті Versa STAT 3 Potentiostat Galvanostat (AMETEK Scientific Instruments, USA) в потенціодинамічному режимі (швидкість розгортки потенціалу 2 mV/s). Вивчали в триелектродній електрохімічній комірі, що складалася з робочого електрода зі сталі Ст3 циліндричної форми площею $0,385\text{ cm}^2$, запресованого у тефлон, електрода порівняння – хлоридсрібного, а також допоміжного – платинового. Протикорозійну тривалість плівок та кінетику їх формування у часі оцінювали електрохімічним методом поляризаційного опору, використовуючи прилад ДК-1, підключений до системи автоматизованого корозійного моніторингу (САКМ-1) [12]. Швидкість корозії вимірювали корозиметром СІК-3.

Компонентний склад екстрактів досліджували методом рідинної хромато-мас-спектрометрії (РХ-МС), застосовуючи хроматограф “FINIGAN FOCUS” з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Реакційну здатність ряду органічних сполук прогнозували в програмному середовищі Hyper Chem за результатами розрахунків, отриманими напівемпіричними методами квантової хімії. Використовували силові поля MM^+ (на базі методу MM2). Визначали індекси реакційної здатності за енергетичними та структурними параметрами молекул, одержаними квантово-хімічними розрахунками [1, 7]. Для оцінки адсорбційних параметрів оптимізували структури молекул, розміщених над змодельованою поверхнею Fe (110). За результатами взаємодії інгібітора з нею оцінювали енергію адсорбції процесу: $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{inh/Fe}} - (E_{\text{inh}} + E_{\text{Fe}})$, де $E_{\text{inh/Fe}}$ – енергія комірки моделювання, що містить інгібітор, адсорбований на поверхні Fe (110), а E_{inh} та E_{Fe} – відповідно, енергії ізольованих молекули інгібітора та поверхні Fe (110).

Результати та їх обговорення. Кінетику утворення плівок та їх інгібувальну дію вивчали за зміною поляризаційного опору (рис. 1), враховуючи вплив парціальних реакцій (рис. 2). Формування захисного шару розділили на три періоди: I – поступове посилення інгібувальної дії екстракту (1...20 h), II – її послаблення (25...40 h), III – суттєве підвищення ступеня захисту (40...48 h). Зіставляючи результати корозійно-електрохімічних досліджень, встановили подібність впливу

всіх рослинних екстрактів на парціальні реакції корозії: після 5 h витримки електрода в інгібованому розчині 0,5 М NaCl і стаціонарний потенціал, і кінетика протікання анодних та катодних поляризаційних реакцій близькі, на що вказує несуттєва зміна струмів.

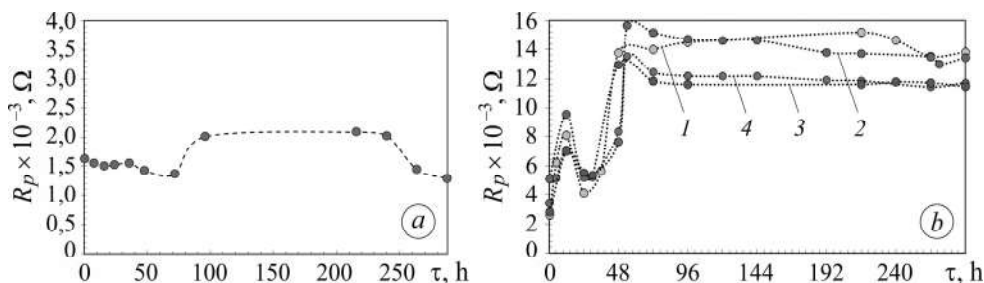


Рис. 1. Залежність миттєвого значення поляризаційного опору від часу експозиції сталі в неінгібованому 0,5 М розчині NaCl (а) та з різними екстрактами (500 ppm) (b): 1 – ЕМВ; 2 – ЕМА; 3 – ЕМТ; 4 – ЕМП.

Fig. 1. Dependence of instantaneous polarization resistance on exposure time of steel in an uninhibited 0.5 M NaCl solution (a) and with different extracts (500 ppm) (b): 1 – grape pomace extract (GPE); 2 – apricot PE (APE); 3 – tomato PE (TPE); 4 – peach PE (PPE).

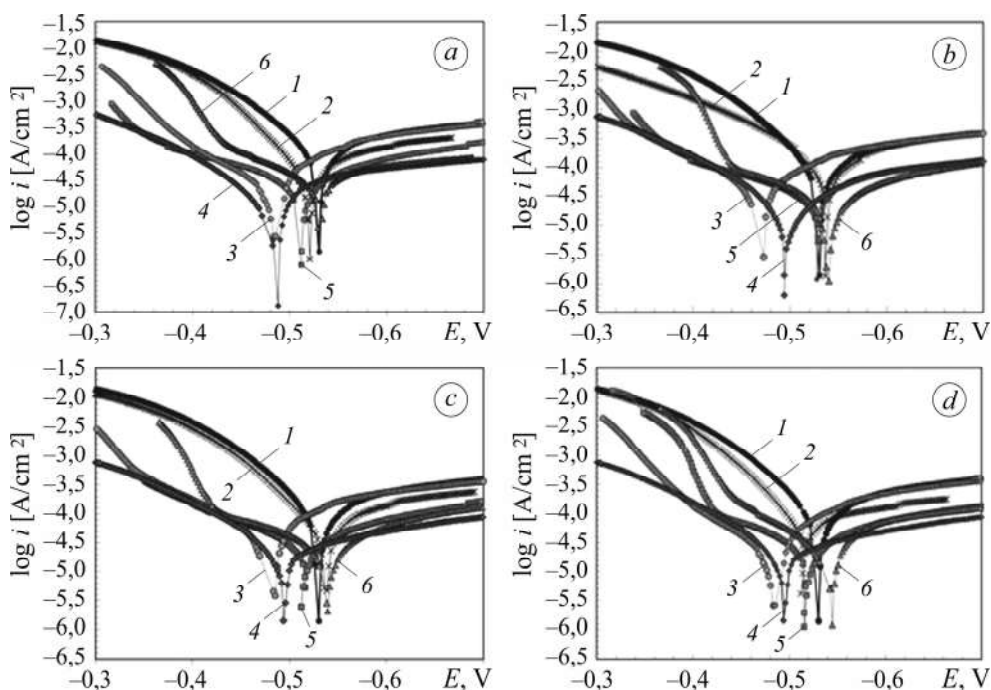


Рис. 2. Поляризаційні криві на сталі, зняті у 0,5 М розчині NaCl без інгібітора (1) та з додаванням 500 ppm ЕМВ (а), ЕМА (b), ЕМП (c), ЕМТ (d) залежно від тривалості експонування (25°C): 2 – 5 h; 3 – 24; 4 – 40; 5 – 48; 6 – 288 h.

Fig. 2. Polarization curves of mild steel in a 0.5 M NaCl solution without inhibitor (1) and with addition of 500 ppm concentrations of GPE (a), APE (b), PPE (c), TPE (d) for different immersion times (25°C): 2 – 5 h; 3 – 24; 4 – 40; 5 – 48; 6 – 288 h.

Досліджуючи вплив екстрактів на парціальні реакції корозії, виявили залежність інгібіторної ефективності від часу формування плівки. Після 24 h потенціал вільної корозії зсувається у позитивний бік. Значення анодної поляризації зростає для всіх екстрактів ($\Delta E = 0,1 \div 0,11$) та уповільнюється анодна реакція корозії

(у 10–24 рази) проти катодної. Це свідчить про утворення комплексів органічних сполук з катіонами металу і блокування внаслідок цього анодних ділянок на поверхні сталі з екранівним захисним ефектом. Зі збільшенням часу витримки зразків в інгібованому розчині до 40...48 h гальмування анодної реакції залишається суттєвим ($\Delta E = 0,11 \div 0,13$), до того ж посилюється пригнічення катодної ($-\Delta E = 0,12 \div 0,13$; $\gamma_c \sim 3 \div 5$) та збільшується сумарна інгібувальна дія сформованої плівки на поверхні сталевго електрода. При цьому залежно від типу рослинної сировини швидкість корозії $I_{\text{сорт}}$ зменшується від 20,1 до $\sim 2 \div 5 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Зі збільшенням часу експозиції до 28 h ефективність інгібування залишається високою. Таким чином, інгібування корозії спричинене гальмуванням обох парціальних реакцій, а механізм інгібувальної дії блокувальний. Тобто, ймовірно, що утворення захисного шару внаслідок комплексоутворення є, принаймні, початковим, але не єдиним процесом, що суттєво уповільнює швидкість корозії впродовж тривалого періоду. Вірогідно, з тривалістю експозиції паралельно відбуваються адсорбція високомолекулярних органічних сполук рослинних екстрактів та/або продуктів реакції їх взаємодії, часткове та/або повне хімічне їх перетворення, через що реалізується блокувальний механізм інгібувальної дії через формування плівки, що унеможлиблює доступ кисню до поверхні сталі. Якщо екстракти містять сполуки, здатні до комплексоутворення, то з підвищенням концентрації катіонів у приповерхневому просторі поліпшуються умови цього процесу. Водночас виявили, що з ростом концентрації катіонів Fe^{2+} (через додаткове розчинення заліза в об'ємі розчину) інгібувальна дія не посилюється, а ступінь захисту навіть через 48 h знаходиться на тому ж рівні [13]. Отже, шар комплексних металорганічних сполук на поверхні не впливає на протикорозійну дію рослинних екстрактів. Ймовірно, механізм інгібувальної дії пов'язаний із формуванням бар'єрної адсорбційної плівки.

Інгібування корозії можуть спричиняти адсорбція вихідних сполук або продукти їх хімічного повного/часткового перетворення як в об'ємі електроліту, так і на поверхні металу/електрода. Тобто сполуки, що сформувалися в результаті хімічного перетворення в об'ємі електроліту і адсорбувались на поверхні металу, можуть викликати вторинне інгібування корозії, а отже, бути проінгібіторами. Тому можна припустити, що рослинні екстракти опосередковано вважають проінгібіторами корозії, а ефективному інгібуванню передують процеси їх хімічного перетворення в об'ємі та/або на поверхні електрода/металу.

Для підтвердження цього доцільно оцінити ефективність рослинних інгібіторів, введених у розчин за 48 h до експозиції сталевго зразка (рис. 3). Це дасть можливість нівелювати етап виникнення нерозчинних комплексних органічних сполук з Fe^{2+} , які б створювали захисний шар з металоорганічних хелатних сполук, і підтвердити чи спростувати припущення, що інгібувальна дія рослинних екстрактів полягає у формуванні адсорбційної плівки їх органічними сполуками та/або продуктами їх хімічного перетворення.

Тому досліджували вплив на кінетику електродних реакцій корозії сталі (рис. 3) для двох варіантів формування захисних плівок на поверхні у 0,5 М розчині NaCl. Електрохімічні поляризаційні анодні та катодні криві зіставили з отриманими під час витримки у ньому 48 h. Для всіх досліджуваних екстрактів з зануренням зразка/електрода та подальшою витримкою 8 h у 0,5 М розчині NaCl та у цьому ж розчині, в який заздалегідь за 48 h ввели інгібітор, виявили дуже близький характер одержаних поляризаційних кривих (табл. 1).

Електрохімічним методом за миттєвими значеннями швидкості корозії порівнювали інгібувальну дію екстрактів під час експонування зразка 5 h у 0,5 М розчині NaCl, в який заздалегідь за 48 h ввели 500 ppm екстракту (система 1), і 53 h з цією ж кількістю екстракту (система 2) (рис. 3).

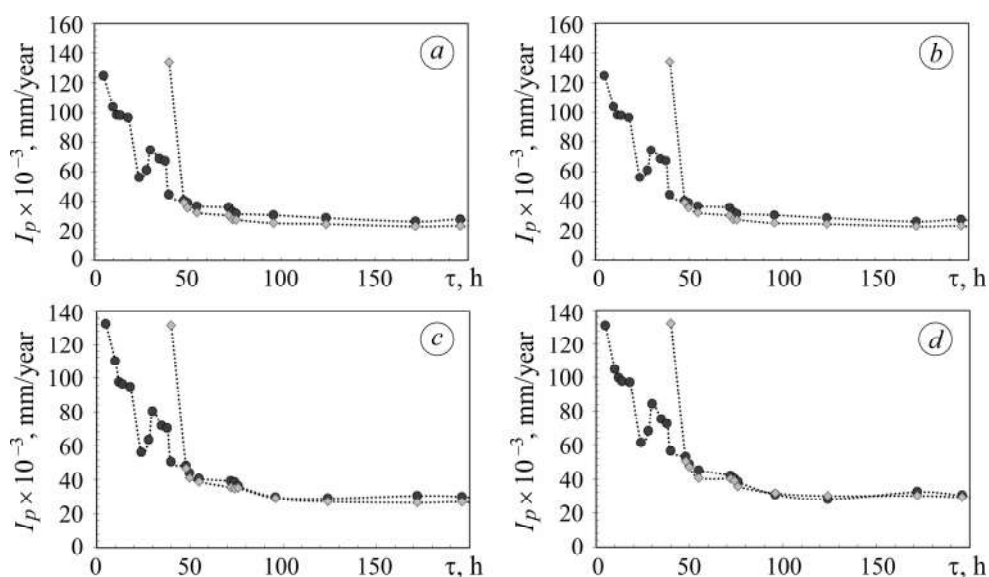


Рис. 3. Миттєва швидкість корозії сталі Ст3, визначена методом поляризаційного опору у 0,5 М розчині NaCl для систем 1 (●) та 2 (◆):
a – EMB; b – EMA; c – ЕМП; d – ЕМТ.

Fig. 3. An instantaneous corrosion rate of St3 steel, determined by the polarization resistance method in a 0.5 M NaCl solution for systems 1 (●) and 2 (◆):
a – GPE; b – APE; c – PPE; d – TPE.

Таблиця 1. Параметри поляризаційних кривих для двох варіантів формування захисних плівок (системи 1 та 2) на поверхні сталі Ст3 у 0,5 М розчині NaCl

Система		$E_{\text{соп}}$ (SCE), V	Коефіцієнт гальмування		Швидкість корозії $I_{\text{соп}}$, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
			анодного процесу при $E = -0,5$ V	катодного процесу при $E = -0,7$ V	
EMB	1	-0,536	5,92	4,27	1,68
	2	-0,53	5,29	4,79	1,96
EMA	1	-0,548	17,9	8,4	3,13
	2	-0,542	13,1	5,7	2,98
ЕМП	1	-0,606	10,04	2,38	1,04
	2	-0,6	18,07	2,47	1,29
ЕМТ	1	-0,586	27,59	7,86	4,23
	2	-0,58	30,64	8,16	4,91

Для обґрунтованіших висновків про механізм інгібувальної дії, причини підвищення протикорозійного ефекту та підтвердження припущення, що ефективність захисту обумовлена проінгібувальним ефектом сумісної дії індивідуальних сполук та продуктів їх взаємодії/перетворення, доцільно детальніше вивчити склад продуктів перетворення рослинних екстрактів у водних розчинах.

Методом РХ-МС аналізували компонентний склад 0,5 М розчину NaCl з 500 ppm екстракту після 120 h. Для всіх досліджуваних екстрактів поряд з основними компонентами зафіксували продукти реакції конденсації антоціанів та флаван-3-олів – флаванол-антоціанових аддуктів з альдегідами (12...18%) або без них, а також флаван-3-олів та альдегідів флаванол-альдегідних аддуктів (18...28%).

Крім того, ідентифікували флаванол-антоціанові (пеонідин-глюкозид-(епі)катехін; пеонідин-глюкозид-8-етил-(епі)катехін; пеонідин-кумаройлглюкозид-8-етил-(епі)катехін, а також аддукти взаємодії мальвідину 3-О-глюкозиду-фурфураль-катехін та аддукт ціанідину 3-О-глюкозиду фурфурил-катехіну) та флаванол-альдегідні (проціанідин ВЗ-фурфуральдегід та димер і тример катехін-фурфуральдегіду) аддукти.

Виявили (табл. 2), що молекули індивідуальних сполук, які обрали як представники основного класу вторинних метаболітів екстрактів, порівняно із продуктами хімічної взаємодії, мають більші розрахункові значення енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі, що вказує на їх підвищену адсорбційну здатність [1, 2]. Розрахунок ефективних зарядів на атомах макромолекул флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів свідчить, що за поєднання в їх структурі збільшеної кількості фрагментів ароматичних кілець, здатних до π -взаємодії, та ОН груп, які забезпечують ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом із поверхнею металу та знаходяться у різних площинах, поліпшуються їх адсорбційна здатність та інгібувальна ефективність. За енергетичними параметрами молекул обчислили електронний хімічний потенціал χ (електронегативність), жорсткість молекул та індекс абсолютної електрофільності ω . Розглянуті молекулярні структури продуктів реакції конденсації проти індивідуальних сполук електронегативніші та зумовлюють нуклеофільні властивості через нижчий індекс електрофільності. Позитивні значення величини ΔN вказують, що всі досліджувані продукти реакції конденсації діють як донори електронів під час взаємодії із поверхнею металу [14].

Таблиця 2. Квантово-хімічні характеристики молекул

Сполуки	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, eV	Електро- негативність χ	Жорсткість молекул η	М'якість молекул σ	Індекс електро- фільності ω	Перенесення заряду ΔN	$-\Delta E_{\text{ads}}$
Кавова кислота	-8,809	-0,8397	8,06	5,14	4,03	0,24	1,28	0,22	148
Галова кислота	-9,611	-0,783	8,82	5,11	4,41	0,22	1,29	0,20	134
Ферулова кислота	-9,109	-1,065	8,04	5,08	4,02	0,24	1,27	0,23	146
Димер катехіну- фурфуральдегіду	-8,905	0,043	8,94	4,43	4,47	0,22	1,10	0,28	380
Тример катехіну- бузкового альдегіду	-8,765	-0,296	8,46	4,53	4,23	0,23	1,13	0,29	420

Примітка: НОМО – вища зайнята молекулярна орбіталь, LUMO – нижча вільна молекулярна орбіталь.

Результати квантово-хімічного розрахунку індексів реакційної здатності підтвердили вищу адсорбційну активність флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів проти індивідуальних сполук рослинних екстрактів та здатність взаємодіяти із металевою поверхнею через гетероатоми кисню і внаслідок π -взаємодії (рис. 4).

З такими структурними характеристиками сполуки мають збільшену енергію адсорбції ($-\Delta E_{\text{ads}} = 380 \dots 420$ kcal/mol), посилену екранівну здатність проти індивідуальних та здатні зв'язуватися з поверхнею металу за допомогою як гетероатомів кисню, так і через π -взаємодію ароматичних кілець.

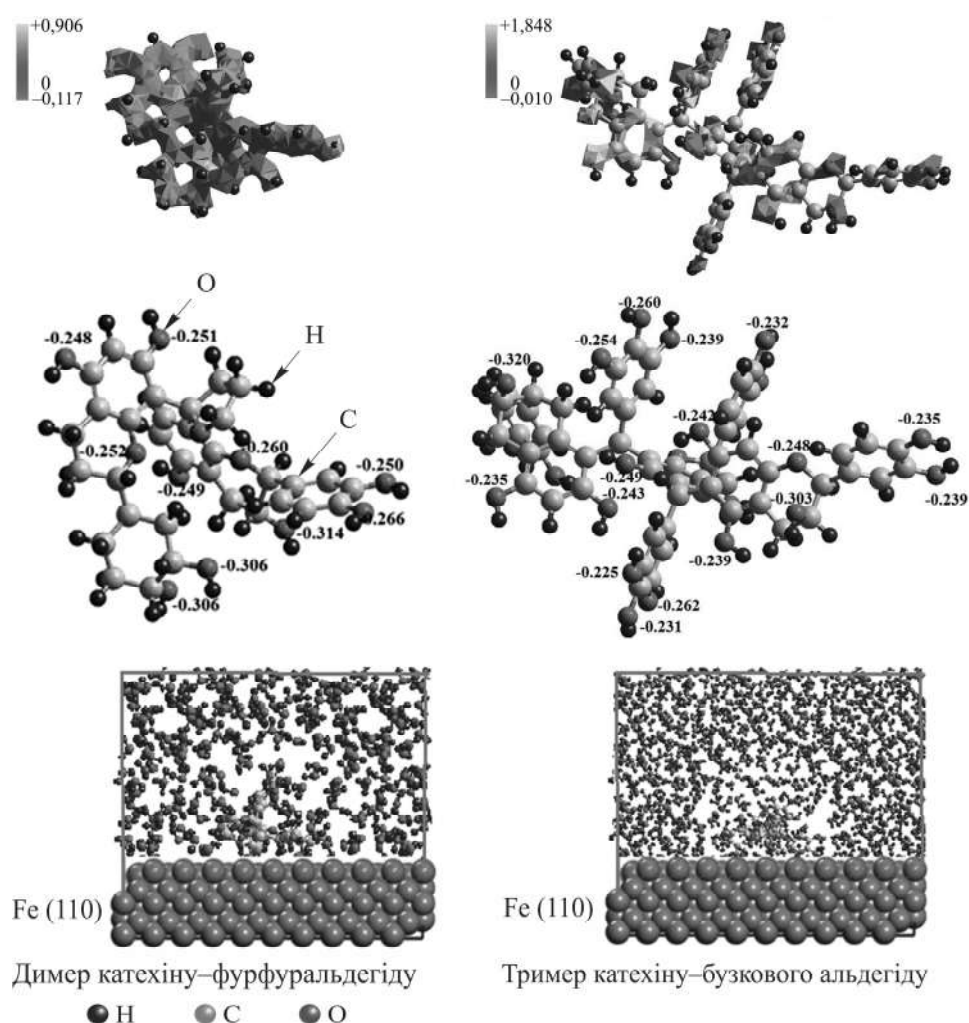


Рис. 4. Структура молекул аддуктів після оптимізації їх геометрії (Hyper Chem 7.0, RHF розрахунок за методом MNDO-PM3) та моделювання методом молекулярної динаміки адсорбції димер катехіну-фурфуральдегіду та тример катехіну-бузкового альдегіду на поверхні Fe (110).

Fig. 4. Structure of the adducts molecules after optimization of their geometry (Hyper Chem 7.0, RHF calculation by the method of MNDO-PM3), modelling by the method of molecular dynamics adsorption catechin-furfuraldehyde dimer and catechin-syringaldehyde trimer on Fe (110) surfaces.

ВИСНОВКИ

В основі формування на поверхні металу захисної плівки рослинними екстрактами у корозивно-агресивному водному середовищі – пролонговане часткове хімічне перетворення компонентів екстрактів в об'ємі розчину, що обумовлює їх проінгібувальний ефект з максимальними захисними характеристиками після 48...50 h. Встановлено хемосорбційний тип взаємодії в інгібованому розчині аддуктів з поверхнею металу, що формують адсорбційно-полімеризаційний шар. Проінгібувальний ефект екстрактів макухи винограду, абрикоса, персика та томата у нейтральному корозивно-агресивному водному середовищі обумовлюють продукти конденсації, зокрема, флаванол-антоціанові та флаванол-альдегідні аддукти. Теоретичними квантово-хімічними методами підтверджено їх високу адсорбційну активність. За поєднання в структурах макромолекул збільшеної

кількості фрагментів ароматичних кілець, здатних до π -взаємодії, та OH^- груп, які забезпечують ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом із поверхнею металу та знаходяться у різних площинах, підвищуються їх адсорбційна здатність та інгібувальна ефективність.

1. *Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations* / M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh // *J. of Molecular Liquids*. – 2018. – **256**. – P. 67–83.
2. *Orange peel extracts as biodegradable corrosion inhibitor for magnesium alloy in NaCl solution: Experimental and theoretical studies* / Yaxu Wu, Zhang Yuanmi, Jiang Yumiao, Qian Yafeng, Guo Xugeng, Wang Li, Zhang Jinglai // *J. of the Taiwan Institute of Chem. Eng.* – 2020. – **115**. – P. 35–46.
3. *Rosa V. Evaluation of fuji apple peel extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in a saline medium* // *Int. J. of Electrochem. Sci.* – 2018. – **13**, № 5. – P. 4139–4159.
4. *Experimental and theoretical study of Matricaria recutita chamomile extract as corrosion inhibitor for steel in neutral chloride media* / K. Nasr, M. Fedel, K. Essalah, F. Deflorian, and N. Souissi // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2018. – **65**, № 3. – P. 292–309.
5. *Jafari A. H., Dehghani A., and Ramezanzadeh B. Investigating the effectiveness of Watermelon extract-zinc ions for steel alloy corrosion mitigation in sodium chloride solution* // *J. of Molecular Liquids*. – 2022. – **346**. – Article number 117086.
6. *Vorobyova V. and Skiba M. Potential of tomato pomace extract as a multifunction inhibitor corrosion of mild steel* // *Waste and Biomass Valorization*. – 2022. – **13**. – P. 3309–3333.
7. *Vorobyova V. and Skiba M. Pomace extract as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride induced corrosion* // *J. of Bio- and Tribo-Corrosion*. – 2021. – **7**. – Article number 11.
8. *Sodium citrate as an environmentally friendly corrosion inhibitor of steel in a neutral environment* / M.-O. Danyliak, I. Zin, Yu. Rizun, and S. Korniy // *Int. J. of Corrosion*. – 2022. – **2022**. – Article number 1442537.
9. *Steel corrosion inhibition by microbial polysaccharide and tartrate mixture* / S. A. Korniy, I. M. Zin, M. B. Tymus, O. P. Khlopyk, and M. Ya. Holovchuk // *J. of Bio- and Tribo-Corrosion*. – 2022. – **8**. – Article number 6.
10. *A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglans regia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution* / S. A. Haddadi, E. Alibakhshi, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, and M. Mahdavian // *J. of Molecular Liquids*. – 2019. – **284**. – P. 682–699.
11. *Steel corrosion lowering in front of the saline solution by a nitrogen-rich source of green inhibitors: detailed surface, electrochemical and computational studies* / M. T. Majd, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh // *Constr. Build. Mater.* – 2020. – **254**. – Article number 119266.
12. *Vasyl'ev H. S. Measurement of polarization resistance with computer logging of results* // *Materials Science*. – 2013. – **48**, № 5. – P. 694–696.
13. *Herasymenko Y. S. and Vasyl'ev H. S. A two-step method for the evaluation of corrosion rate in metals* // *Materials Science*. – 2009. – **45**, № 6. – P. 899–904.
14. *Understanding the corrosion inhibition of mild steel by selected green compounds using chemical quantum based assessments and molecular dynamics simulations* / K. O. Sulaiman, A. T. Onawole, O. Faye, and D. T. Shuaib // *J. of Molecular Liquids*. – 2019. – **279**. – P. 342–350.

Одержано 22.12.2022